

26.12.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

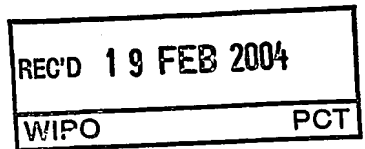
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 0 1 2 0 8
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 0 1 2 0 8]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

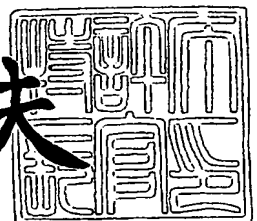


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 251479

【提出日】 平成15年 1月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 31/00
C07F 31/00

【発明の名称】 多孔質構造体及びその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 向出 大平

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100065385

【弁理士】

【氏名又は名称】 山下 穰平

【電話番号】 03-3431-1831

【選任した代理人】

【識別番号】 100122921

【弁理士】

【氏名又は名称】 志村 博

【電話番号】 03-3431-1831

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010700

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0213163

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質構造体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（1）

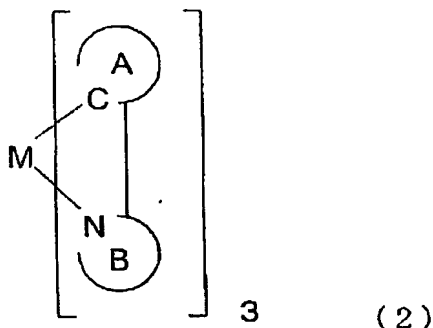


{Mは金属原子を表し、LはA、Bによって構成された配位子を表し、A、Bはそれぞれ無置換または置換基を有してもよい環状基を示す。}

で示される有機金属錯体を溶媒に溶かした後に該溶媒の気化によって飽和させ、該有機金属錯体を結晶化させることによって作製されることを特徴とする多孔質構造体。

【請求項2】 請求項1の一般式（1）が一般式（2）

【化1】



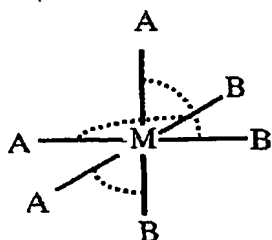
{ただし、Mは金属原子を表し、A、Bはそれぞれ無置換もしくは置換基を有してもよい環状基を示し、該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。）、または、炭素原子数1から20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ で置換されていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されてもよい。）を示す。}

で示される有機金属錯体を溶媒に溶かした後に該溶媒の気化によって飽和させ該有機金属錯体を結晶化させることによって作製されることを特徴とする多孔質構

造体。

【請求項3】 下記構造

【化2】



に示すように立体構造がフェイシャル異性体である請求項1または請求項2に示す有機金属錯体によって作製されることを特徴とする多孔質構造体。

【請求項4】 一般式(1)の金属原子Mに結合した環状基A、Bのうち少なくとも一つがピリジン、ピリミジン、ピラゾリン、ピロール、ピラゾール、キノリン、イソキノリン、イミダゾール、キノン、ベンゾアゼピン、カテコール、フェノール、フェニル、ナフチル、チエニル、ベンゾチエニル、キノリル、フェノチアジン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、またはベンゾイミダゾールのいずれかである請求項1または2の多孔質構造体。

【請求項5】 一般式(1)の金属原子MがIrである有機金属錯体によって作製された多孔質構造体。

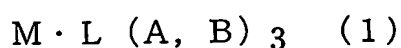
【請求項6】 多孔質構造体の製造方法であって、
下記一般式(1)



{Mは金属原子を表し、LはA、Bによって構成された配位子を表し、A、Bはそれぞれ無置換または置換基を有してもよい環状基を示す。}

で示される有機金属錯体を溶媒に溶かす工程と、
該溶媒の気化によって飽和させ、該有機金属錯体を結晶化させることによって多孔質体を作製する工程と、
を有することを特徴とする多孔質構造体の製造方法。

【請求項7】 下記一般式(1)



{Mは金属原子を表し、LはA、Bによって構成された配位子を表し、A、Bはそれぞれ無置換または置換基を有してもよい環状基を示す。}

で示される有機金属錯体の結晶を含み構成されるマイクロポラス構造体であって、前記結晶の結晶構造中に細孔構造を有することを特徴とするマイクロポラス構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は多孔質体であるゼオライトの技術分野に属し、特に有機金属錯体によって作製されたマイクロポラス構造体（有機ゼオライト）に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、各種の多孔質材料が注目されている。多孔質体は細孔径が2 nm以下のマイクロポラス、2～50 nmのメソポラス、50 nm以上のマクロポラスに分類される。マイクロポラス体に属するゼオライトは TO_4 四面体（Tは珪素またはアルミニウム）の3次元網目構造から形成された多孔質で結晶性のアルミノケイ酸塩である。更に最近、金属を有する有機化合物のネットワークによって細孔を形成した有機ゼオライトが注目を浴びている。有機ゼオライトは一般的にゼオライトと比べ密度が小さいため、軽い材料となり、また溶媒を用いることで容易に回収、再利用ができる点でゼオライトに代わる新しい機能性材料として注目を浴びている。

【0003】

また、配位子Lの合成として開示された例がある（例えば、非特許文献1）。

【0004】

【非特許文献1】

Kevin R. et al., Org. Lett., 1999, 1, 553
- 556

【0005】

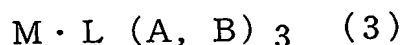
【発明が解決しようとする課題】

本発明は中心に金属原子を含んだ、有機金属錯体分子によって構成された多孔質構造体、特にマイクロポラス構造体を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、下記一般式（3）で示される有機金属錯体を溶媒に溶かした後、該溶媒の気化によって飽和させ該有機金属錯体を結晶化させることによって作製された多孔質構造体である。



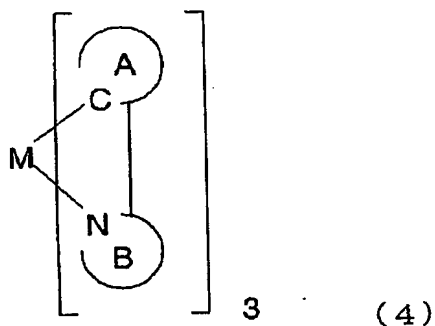
{Mは金属原子を表しLはA、Bによって構成された配位子を表し、A、Bはそれぞれ無置換または置換基を有してもよい環状基を示す。}

【0007】

本発明は、一般式（3）が一般式（4）で示される有機金属錯体を溶媒に溶かした後、該溶媒の気化によって飽和させ該有機金属錯体を結晶化させることによって作製された多孔質構造体である。

【0008】

【化3】



ただし、Mは金属原子を表し、A、Bはそれぞれ無置換もしくは置換基を有してもよい環状基を示し、該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。）、または、炭素原子数1から20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は—O—、—S—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—CH=C

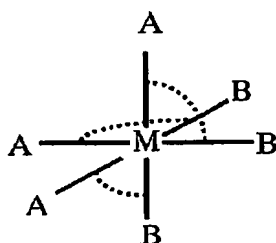
H-、 $-C \equiv C-$ で置換されていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されてもよい。)を示す。}

【0009】

本発明は、下記構造に示すように立体構造がフェイシャル異性体であることを特徴とする有機金属錯体によって作製された多孔質構造体である。

【0010】

【化4】



【0011】

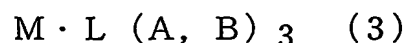
本発明は、一般式(3)の金属原子Mに結合した環状基A、Bのうち少なくとも一つがピリジン、ピリミジン、ピラゾリン、ピロール、ピラゾール、キノリン、イソキノリン、イミダゾール、キノン、ベンゾアゼビン、カテコール、フェノール、フェニル、ナフチル、チエニル、ベンゾチエニル、キノリル、フェノチアジン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、またはベンゾイミダゾールのいずれかである多孔質構造体である。

【0012】

本発明は、一般式(3)の金属原子MがIrである有機金属錯体によって作製されたマイクロポラス構造体である。

【0013】

また、本発明は、多孔質構造体の製造方法であって、
下記一般式(3)



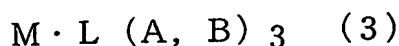
{Mは金属原子を表し、LはA、Bによって構成された配位子を表し、A、Bはそれぞれ無置換または置換基を有してもよい環状基を示す。}

で示される有機金属錯体を溶媒に溶かす工程と、

該溶媒の気化によって飽和させ、該有機金属錯体を結晶化させることによって多孔質体を作製する工程と、
を有することを特徴とする多孔質構造体の製造方法である。

【0014】

また、本発明は、下記一般式(3)



{Mは金属原子を表し、LはA、Bによって構成された配位子を表し、A、Bはそれぞれ無置換または置換基を有してもよい環状基を示す。}

で示される有機金属錯体の結晶を含み構成されるマイクロポラス構造体であって、前記結晶の結晶構造中に細孔構造を有することを特徴とするマイクロポラス構造体である。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

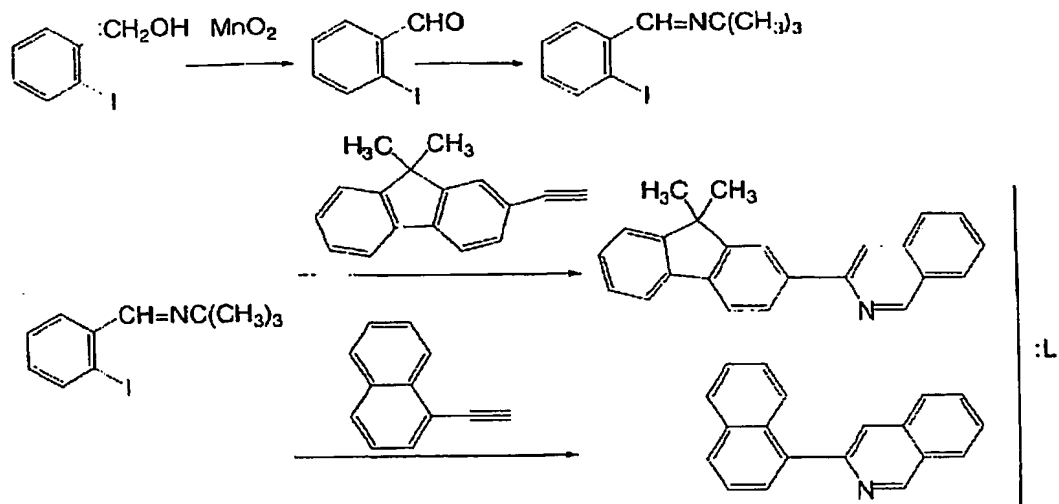
【0016】

本発明で用いられる前記一般式(2)で示される有機金属錯体化合物の合成経路をイリジウム配位化合物を例として示す。

配位子Lの合成(参考文献:Kevin R. et al., Org. Lett., 1999, 1, 553-556)。

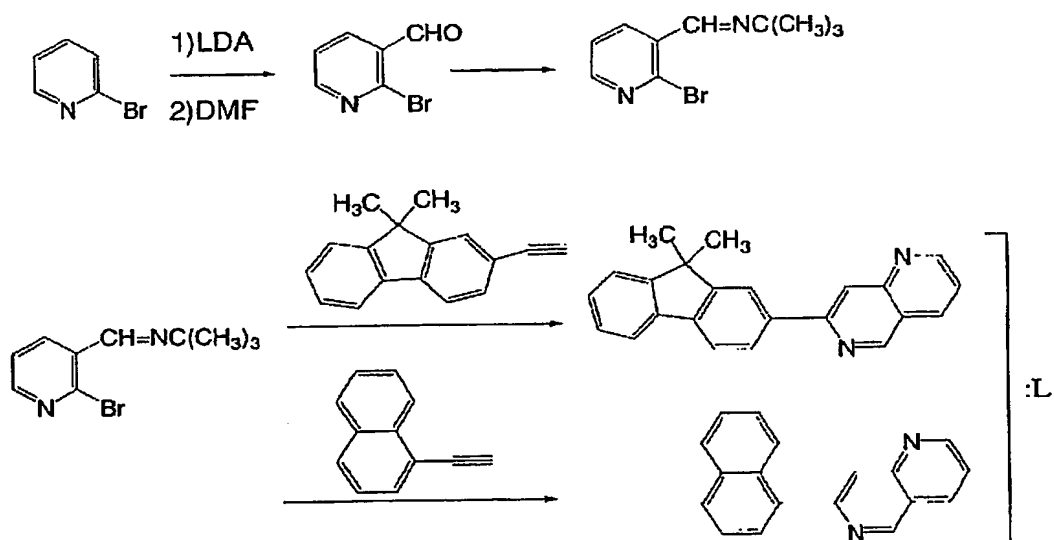
【0017】

【化5】



【0018】

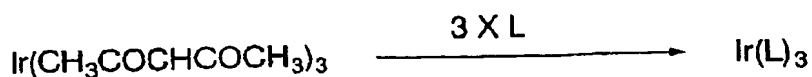
【化6】



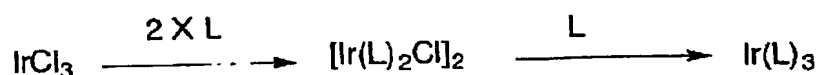
【0019】

【化7】

イリジウム配位化合物の合成



または



【0020】

得られた化合物を溶媒に溶かし込み再結晶化させることによりマイクロポーラス構造体を得た。実施例において単結晶X線回折は理学電機製RINT-RAPIDを用いて測定した。細孔の大きさは結晶構造解析から得た。粉末X線回折測定はPhillips社製X'Pert-PROで測定した。

【0021】

【実施例】

一般式(1)で示される有機金属錯体においてAがフェニル、Bがイソキノリンで表される有機金属錯体を以下の手順で合成した。

【0022】

【化8】



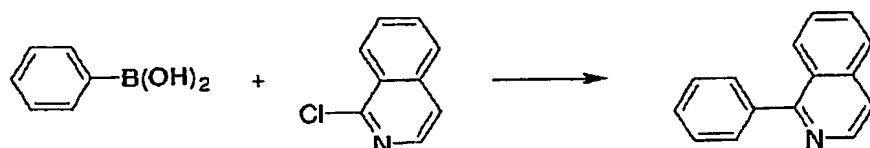
【0023】

東京化成製イソキノリンN-オキシド69.3g(448mmole)、クロホルム225mlを1Lの3つ口フラスコに入れて溶かし、氷冷攪拌下、内温を15~20℃に保ってオキシ塩化リン219.6g(1432mmole)をゆっくり滴下した。その後昇温し、3時間還流攪拌を行った。反応物を室温まで放冷し、氷水中に注入した。酢酸エチルで抽出し、有機層を中性になるまで水洗

し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：クロロホルム／ヘキサン：5／1）で精製し、1-クロロイソキノリンの白色結晶35.5 g（収率44.9%）を得た。

【0024】

【化9】

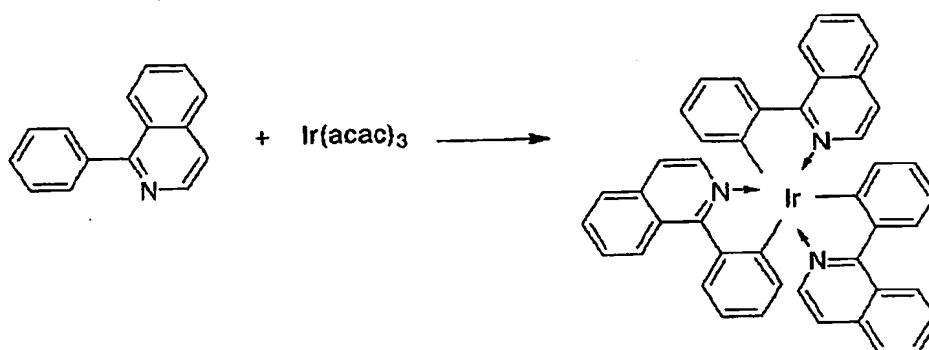


【0025】

100 ml の3つ口フラスコにフェニルボロン酸3.04 g（24.9 mmol），1-クロロイソキノリン4.09 g（25.0 mmol），トルエン25 ml，エタノール12.5 mlおよび2 M-炭酸ナトリウム水溶液25 mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）0.98 g（0.85 mmol）を加えた。その後、窒素気流下で8時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：クロロホルム／メタノール：10／1）で精製し、1-フェニルイソキノリン2.20 g（収率43.0%）を得た。

【0026】

【化10】



【0027】

100mlの4つ口フラスコにグリセロール50mlを入れ、窒素バブリングしながら130～140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、1-フェニルイソキノリン1.03g (5.02mmole), イリジウム(III) アセチルアセトネート0.50g (1.02mmole)を入れ、窒素気流下210℃付近で7時間加熱攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸300mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III) トリス(1-フェニルイソキノリン)の赤色粉末0.22g (収率26.8%)を得た。

【0028】

単結晶の作製は、まず精製したイリジウム(III) トリス(1-フェニルイソキノリン)粉末1.5mgを室温で15mlに溶解させた。その後、エタノールを飽和するまで注入し、その溶液をろ過することによって飽和溶液を得た。この飽和溶液を恒温状態で徐々に溶媒を気化させることにより赤色針状の単結晶を得た。100℃で3時間乾燥したものを単結晶X線構造解析の試料とした。単結晶X線構造解析は流動パラフィン中の単結晶を試料固定治具ですくい、冷却窒素で100Kに冷却しながら測定した。単結晶X線構造解析によって得られた結晶構造データを表1～3に示す。これら表中に示したパラメーターは、当業者に一般的に採用されている単位で表されている。これら単位についてのより詳細は下記に見出せる。International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, pp. 55, 9, 149。

【0029】

【表1】

イリジウム(111)トリス(1-フェニルイソキノリン)の単結晶X線構造解
析(結晶パラメーター)

結晶サイズ(mm)	0.05×0.05×0.05
単位格子寸法(Å)	a=16.4781(7) Å
	b=16.4781(7) Å
	c=15.9151(8) Å
	$\alpha=90^\circ$
	$\beta=90^\circ$
	$\gamma=120^\circ$
	V=3742.4(3) Å ³
空間群	P-3c1
分子/単位格子	三方晶系 4
計算密度(g/cm ³)	1.429

【0030】

【表 2】

原子座標および等方性温度因子 (\AA^2)

原子	x	y	z	Beq
Ir(1)	0.6667	0.3333	0.38699(2)	1.109(5)
N(1)	0.6162(4)	0.2081(3)	0.4593(3)	1.26(9)
C(1)	0.5589(4)	0.1861(4)	0.5284(4)	1.4(1)
C(2)	0.5388(4)	0.1127(4)	0.5793(4)	1.5(1)
C(3)	0.5867(4)	0.0615(5)	0.5672(4)	1.7(1)
C(4)	0.5773(5)	-0.0095(5)	0.6248(4)	2.0(1)
C(5)	0.6304(5)	-0.0508(5)	0.6155(4)	2.4(1)
C(6)	0.6963(5)	-0.0234(5)	0.5511(5)	2.2(1)
C(7)	0.7062(5)	0.0439(5)	0.4929(4)	1.9(1)
C(8)	0.6480(4)	0.0847(4)	0.4976(4)	1.7(1)
C(9)	0.6527(4)	0.1541(4)	0.4389(4)	1.4(1)
C(10)	0.7001(4)	0.1773(4)	0.3560(4)	1.4(1)
C(11)	0.7189(4)	0.1154(4)	0.3105(4)	1.5(1)
C(12)	0.7640(5)	0.1433(5)	0.2334(4)	1.7(1)
C(13)	0.7895(5)	0.2306(5)	0.2007(3)	1.6(1)
C(14)	0.7650(4)	0.2898(4)	0.2428(4)	1.4(1)
C(15)	0.7178(5)	0.2643(5)	0.3219(4)	1.6(1)
H(1)	0.5330(4)	0.2247(4)	0.5414(4)	1.6(2)
H(2)	0.4932(4)	0.0953(4)	0.6224(4)	1.6(2)
H(3)	0.5339(5)	-0.0276(5)	0.6698(4)	2.3(2)
H(4)	0.6222(5)	-0.0987(5)	0.6536(4)	2.8(2)
H(5)	0.7350(5)	-0.0508(5)	0.5472(5)	2.8(2)
H(6)	0.7518(5)	0.0628(5)	0.4496(4)	2.3(2)
H(7)	0.7016(4)	0.0556(4)	0.3331(4)	1.7(2)
H(8)	0.7764(5)	0.1014(5)	0.2025(4)	2.1(2)
H(9)	0.8252(5)	0.2514(5)	0.1504(3)	1.9(2)
H(10)	0.7788(4)	0.3479(4)	0.2182(4)	1.7(1)

【0031】

【表 3】

異方性温度因子 (\AA^2)

原子	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ir(1)	0.0158(1)	0.0158(1)	0.0106(1)	0.00790(6)	0.0000	0.0000
N(1)	0.017(3)	0.016(2)	0.015(2)	0.009(2)	-0.004(2)	-0.006(2)
C(1)	0.019(3)	0.016(3)	0.016(3)	0.007(2)	-0.002(2)	-0.002(2)
C(2)	0.016(3)	0.019(3)	0.016(2)	0.005(2)	0.000(2)	-0.001(2)
C(3)	0.016(3)	0.021(3)	0.024(3)	0.006(3)	-0.001(3)	0.001(3)
C(4)	0.027(3)	0.024(3)	0.022(3)	0.011(3)	0.004(3)	0.004(3)
C(5)	0.034(4)	0.024(3)	0.029(3)	0.011(3)	0.001(3)	0.004(3)
C(6)	0.038(4)	0.023(3)	0.029(3)	0.019(3)	-0.003(3)	0.003(3)
C(7)	0.022(3)	0.026(3)	0.024(3)	0.012(3)	0.001(3)	0.001(3)
C(8)	0.018(3)	0.017(3)	0.022(3)	0.003(2)	-0.002(3)	0.004(3)
C(9)	0.020(3)	0.016(3)	0.017(3)	0.007(2)	-0.004(2)	0.001(2)
C(10)	0.019(3)	0.020(3)	0.013(2)	0.008(3)	0.002(2)	-0.000(2)
C(11)	0.020(3)	0.016(3)	0.018(3)	0.008(2)	-0.003(2)	-0.003(2)
C(12)	0.024(3)	0.024(3)	0.019(3)	0.014(3)	0.002(3)	-0.005(3)
C(13)	0.021(4)	0.025(4)	0.014(2)	0.011(3)	0.002(3)	0.000(3)
C(14)	0.020(3)	0.021(3)	0.012(2)	0.010(2)	-0.005(2)	-0.002(2)
C(15)	0.020(4)	0.026(4)	0.019(2)	0.014(3)	0.000(3)	0.003(3)

【0 0 3 2】

表 1 ~ 3 に示した X 線構造解析によって得た原子座標をプロットしたものを図 1 ~ 4 に示す。図 1 からイリジウム (I I I) トリス (1-フェニルイソキノリン) はフェイシャル異性体であることが判明した。図 4 は単位格子を並べたもので、図から結晶構造中に規則的に細孔構造が存在することがわかる。細孔径はおおよそ 8 Å であり、空孔率は約 21 % と算出される。

【0 0 3 3】

100℃で3時間乾燥したイリジウム (I I I) トリス (1-フェニルイソキノリン) 赤色粉末を粉末 X 線回折法で測定した。粉末 X 線回折データを図 5 に示す。得られた回折ピークから粉末の結晶構造も単結晶と同様であることを確認し

た。イリジウム (III) トリス (1-フェニルイソキノリン) の熱安定性の知見を得るため、3時間乾燥したイリジウム (III) トリス (1-フェニルイソキノリン) 赤色粉末を高温X線回折法で200℃付近までその場観察の測定を行った。図6に室温と200℃での粉末X線回折データを示す。図に示されるように200℃においても安定に構造が保たれていることが分かる。

【0034】

このようなゼオライト構造の物質は物質の選択的な捕獲、透過などの機能が考えられ、分離材料、貯蔵材料としての機能がある。さらに特定物質を細孔内に配列させることにより特異的な光学・磁気・電子特性を発現させる、新規光学・磁気・電子材料を開発できる。

【0035】

【発明の効果】

以上に述べたように、本発明により中心に金属を有する有機金属錯体により安定した、規則性のあるマイクロポラスを持つ構造体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

単結晶X線構造解析から導かれたイリジウム (III) トリス (1-フェニルイソキノリン) の立体構造である。

【図2】

単位格子内でのイリジウム (III) トリス (1-フェニルイソキノリン) の配置を示す図である。

【図3】

単位格子内でのイリジウム (III) トリス (1-フェニルイソキノリン) の配置を示す図である。

【図4】

単位格子を並べたときのイリジウム (III) トリス (1-フェニルイソキノリン) の配置を示す図である。

【図5】

イリジウム (III) トリス (1-フェニルイソキノリン) の粉末X線回折パ

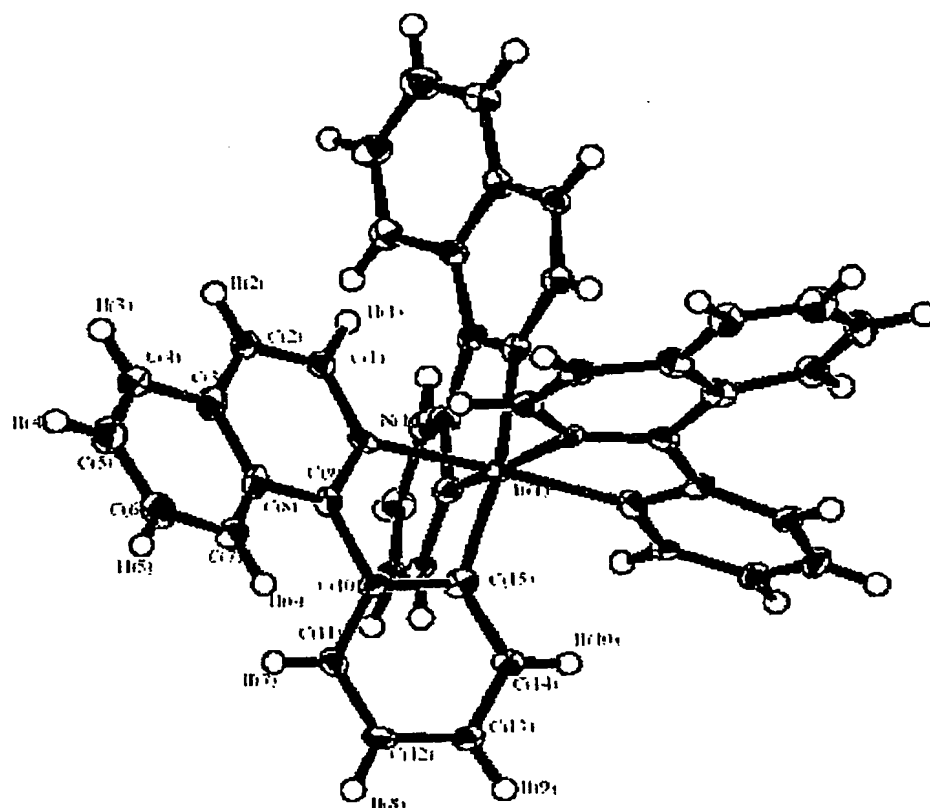
ターンを示す図である。

【図6】

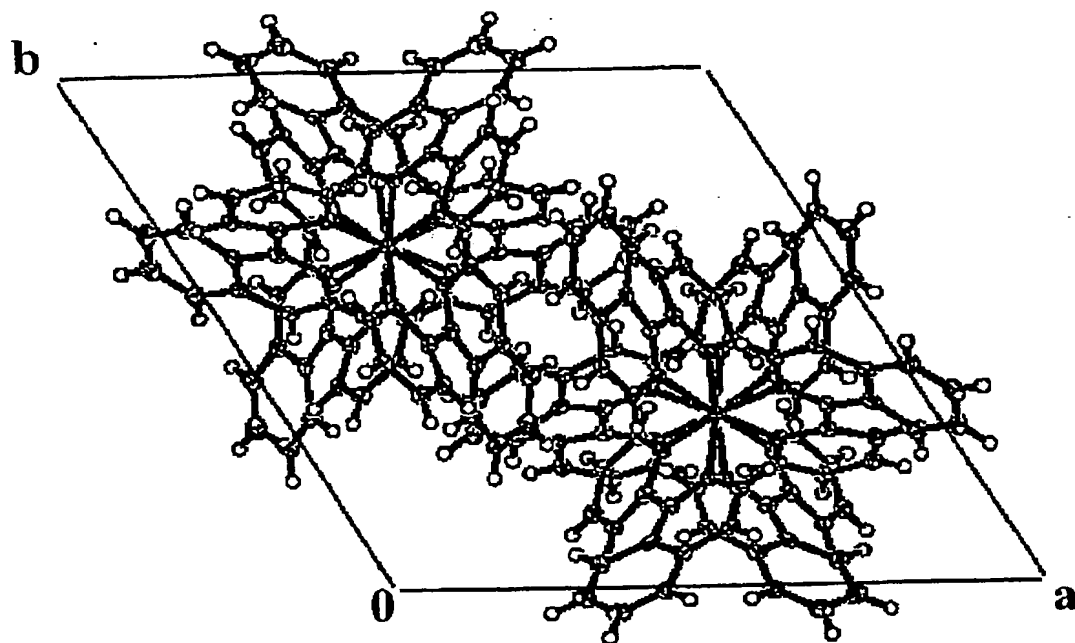
イリジウム（III）トリス（1-フェニルイソキノリン）の室温および高温
下での粉末X線回折パターンを示す図である。

【書類名】 図面

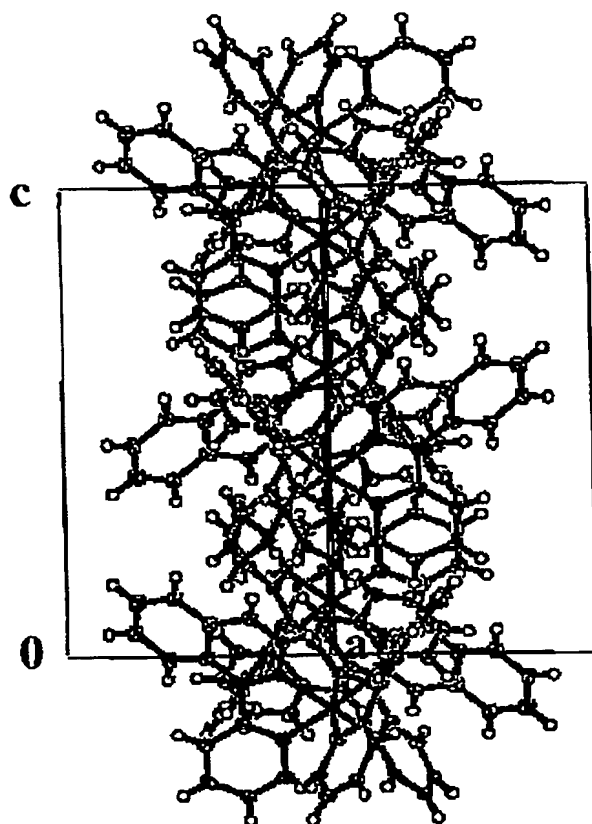
【図 1】



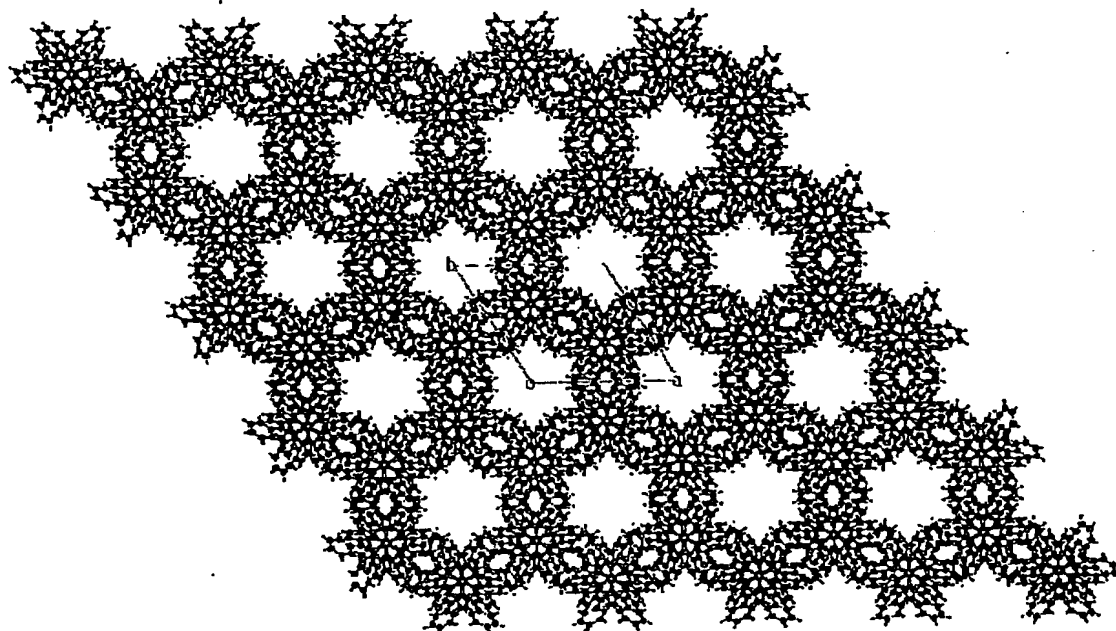
【図 2】



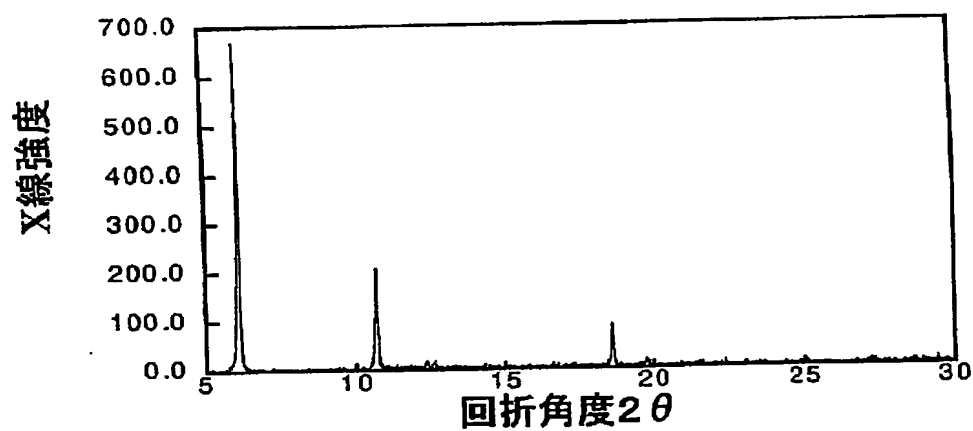
【図 3】



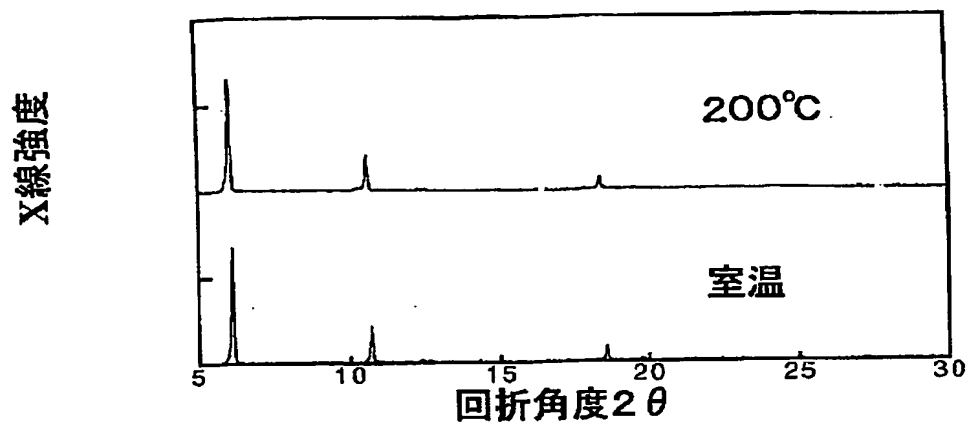
【図 4】



【図 5】



【図 6】

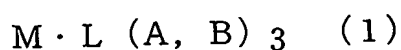


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機金属錯体によって作製された多孔質構造体（有機ゼオライト）の提供。

【解決手段】 下記一般式（1）



〔Mは金属原子を表し、LはA、Bによって構成された配位子を表し、A、Bはそれぞれ無置換あるいは置換基を有してもよい環状基を示す。〕

で示される有機金属錯体を溶媒に溶かした後に該溶媒の気化によって飽和させ、該有機金属錯体を結晶化させることによって作製されることを特徴とする多孔質構造体。多孔質構造体の製造方法であって、前記一般式（1）で示される有機金属錯体を溶媒に溶かす工程と、該溶媒の気化によって飽和させ、該有機金属錯体を結晶化させることによって多孔質体を作製する工程と、を有することを特徴とする多孔質構造体の製造方法。

【選択図】 図1

特願 2003-001208

出願人履歴情報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏名

キヤノン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.